

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-274527

(P2005-274527A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 4 B 39/00

F I

G 0 4 B 39/00

C

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-92096 (P2004-92096)
 (22) 出願日 平成16年3月26日 (2004.3.26)

(71) 出願人 591037580
 シメオ精密株式会社
 長野県北佐久郡御代田町大字御代田410
 7番地5
 (71) 出願人 000001960
 シチズン時計株式会社
 東京都西東京市田無町六丁目1番12号
 (74) 代理人 100077621
 弁理士 綿貫 隆夫
 (74) 代理人 100092819
 弁理士 堀米 和春
 (72) 発明者 深澤 裕二
 東京都西東京市田無町6-1-12 シチ
 ズン時計株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 時計用カバーガラス

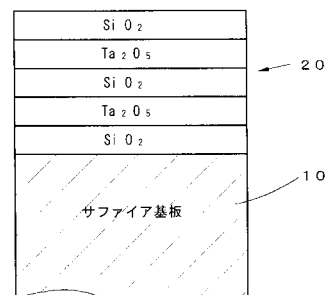
(57) 【要約】

【課題】 サファイアを基材とし、優れた視認性を得ることができるとともに、基材から剥離しにくく、耐傷性に優れた反射防止膜を備えた時計用カバーガラスを提供する。

【解決手段】 サファイアを基板に使用した時計用カバーガラスであって、前記基板の表面に、基板側を第1層として、第1、第3および第5層が SiO_2 からなり、第2および第4層が Ta_2O_5 からなる光透過膜層が積層されてなる反射防止膜が設けられていることを特徴とする。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

サファイアを基板に使用した時計用カバーガラスであって、
前記基板の表面に、基板側を第 1 層として、第 1、第 3 および第 5 層が SiO_2 からなり、第 2 および第 4 層が Ta_2O_5 からなる光透過膜層が積層されてなる反射防止膜が設けられていることを特徴とする時計用カバーガラス。

【請求項 2】

基準波長を λ としたときの、前記第 1 ~ 第 5 層の光透過膜層の光学的膜厚を各々 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 とするとき、

$$D_1 = (0.11 \sim 0.49) \times \lambda / 4$$

$$D_2 = (0.33 \sim 0.49) \times \lambda / 4$$

$$D_3 = (0.25 \sim 0.41) \times \lambda / 4$$

$$D_4 = (1.99 \sim 2.65) \times \lambda / 4$$

$$D_5 = (0.80 \sim 1.12) \times \lambda / 4$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の時計用カバーガラス。

【請求項 3】

基準波長を λ としたときの、前記第 1 ~ 第 5 層の光透過膜層の光学的膜厚を各々 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 とするとき、

$$D_1 = (1.75 \sim 2.36) \times \lambda / 4$$

$$D_2 = (0.42 \sim 0.69) \times \lambda / 4$$

$$D_3 = (0.09 \sim 0.25) \times \lambda / 4$$

$$D_4 = (0.93 \sim 1.42) \times \lambda / 4$$

$$D_5 = (0.85 \sim 1.12) \times \lambda / 4$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の時計用カバーガラス。

【請求項 4】

可視光領域における反射防止膜の透過率の低下が、前記反射防止膜の耐摩耗試験の前後で 0.5% 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項記載の時計用カバーガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は時計用カバーガラスに関し、より詳細には視認性および耐傷性にすぐれた時計用カバーガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

時計用カバーガラスは時計の文字盤や指針を視認するために、ガラス等の透明体によって形成され、見栄えをよくするためにその表面にいろいろなカットを施したり、着色したりして提供されているものもある。時計用カバーガラスには主としてガラスが使用されるが、高級品ではサファイアを基材に使用したものがある（たとえば、特許文献 1 参照）。サファイアは硬度が高く、傷つきにくいことから、腕時計用のカバーガラスとして好適であるとともに、見栄えも優れているという利点がある。

【特許文献 1】特開平 6 - 337292 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

このように、サファイアからなる時計用カバーガラスは傷つきにくく、文字盤等の視認性においても優れているが、カバーガラスの表面に反射防止膜を設けることによって、可視域におけるカバーガラスの反射率を抑え、サファイアを基材とする時計用カバーガラスを用いた時計の視認性をさらに向上させることが検討されている。反射防止膜は光学フィルター、レンズ、光学窓、眼鏡といった光学部品に広く利用されており、用途に応じて種

10

20

30

40

50

々の特性を備えた反射防止膜が使用されている。

時計用カバーガラスに使用する反射防止膜は、視認性が問題となることから可視域での反射率が十分に小さく、また、腕時計は異物に当たったり擦れたりしやすいから、傷つきにくく、カバーガラスの基材から剥離しにくいといった特性が求められる。

【0004】

本発明は、基材の表面に反射防止膜を設けた時計用カバーガラスに関するものであり、とくにサファイアを基材とし、基材の表面に反射防止膜を設けることによって優れた視認性を得ることができるとともに、傷つきにくく、基材から剥離しにくい反射防止膜を備えた時計用カバーガラスを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

10

【0005】

上記目的を達成するため、本発明は次の構成を備える。

すなわち、サファイアを基板に使用した時計用カバーガラスであって、前記基板の表面に、基板側を第1層として、第1、第3および第5層が SiO_2 からなり、第2および第4層が Ta_2O_5 からなる光透過膜層が積層されてなる反射防止膜が設けられていることを特徴とする。

【0006】

また、基準波長を λ としたときの、前記第1～第5層の光透過膜層の光学的膜厚を各々 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 とするとき、 $D_1 = (0.11 \sim 0.49) \times \lambda / 4$ 、 $D_2 = (0.33 \sim 0.49) \times \lambda / 4$ 、 $D_3 = (0.25 \sim 0.41) \times \lambda / 4$ 、 $D_4 = (1.99 \sim 2.65) \times \lambda / 4$ 、 $D_5 = (0.80 \sim 1.12) \times \lambda / 4$ としたもの、また、基準波長を λ としたときの、前記第1～第5層の光透過膜層の光学的膜厚を各々 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 とするとき、 $D_1 = (1.75 \sim 2.36) \times \lambda / 4$ 、 $D_2 = (0.42 \sim 0.69) \times \lambda / 4$ 、 $D_3 = (0.09 \sim 0.25) \times \lambda / 4$ 、 $D_4 = (0.93 \sim 1.42) \times \lambda / 4$ 、 $D_5 = (0.85 \sim 1.12) \times \lambda / 4$ としたものが好適に用いられる。

20

また、可視光領域における反射防止膜の透過率の低下が、前記反射防止膜の耐摩耗試験の前後で0.5%以下であるものが時計用カバーガラスとして好適に用いられる。

【発明の効果】

【0007】

30

本発明に係る時計用カバーガラスは、サファイアの基材の表面に、第1、第3および第5層が SiO_2 からなり、第2および第4層が Ta_2O_5 からなる光透過膜層を積層した反射防止膜を設けたことにより、サファイアの特性を損なうことなく、視認性をさらに向上させることができ、また、前記反射防止膜は耐傷性に優れ、サファイアとの密着性が良好であることから、好適な時計用カバーガラスとして提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。図1は本発明に係る時計用カバーガラスの一実施形態の構成を示す説明図である。本実施形態の時計用カバーガラスは、サファイアからなる基材10の表面に、 SiO_2 からなる光透過層と、 Ta_2O_5 からなる光透過層を、交互に積層した5層構造からなる反射防止膜20を設けたことを特徴とする。時計用カバーガラスでは、基材10の両面に反射防止膜20を設けるが、図1では、基材10の一方の面に反射防止膜20を設けた状態を説明的に示している。

40

【0009】

本発明に係る反射防止膜20は、図1に示すように、基材10の表面側を第1層として、第1、3および5層が SiO_2 からなる光透過層であり、第2および4層が Ta_2O_5 からなる光透過層によって形成されている。すなわち、基材10の表面に被着する第1層が SiO_2 からなり、反射防止膜20の最外層も SiO_2 からなる。このように、第1層と最外層が SiO_2 によって形成されることによって、反射防止膜20の剥離強度が向上し、耐傷性の高い反射防止膜として得ることができる。

50

【 0 0 1 0 】

時計用カバーガラスは、その特性上、まず、可視域における視認性が問題であり、実用上、反射防止膜は可視域での反射率が 2 % 以下となるように設計する必要がある。

本実施形態の反射防止膜は 5 層構造からなるものであり、反射防止膜の反射率が可視域で 2 % 以下となるように設計するためには、第 1 層から第 5 層までの各層の光学的膜厚（使用波長における屈折率 × 幾何学的膜厚）を設計することによってなされる。

【 0 0 1 1 】

本発明は、この反射防止膜 2 0 の第 1 層から第 5 層の光学的膜厚（ $D_1 \sim D_5$ ）を、基準波長を λ_0 として、 $D_1 = (0.11 \sim 0.49) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_2 = (0.33 \sim 0.49) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_3 = (0.25 \sim 0.41) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_4 = (1.99 \sim 2.65) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_5 = (0.80 \sim 1.12) \times \lambda_0 / 4$ としたこと、あるいは、基準波長を λ_0 として、 $D_1 = (1.75 \sim 2.36) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_2 = (0.42 \sim 0.69) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_3 = (0.09 \sim 0.25) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_4 = (0.93 \sim 1.42) \times \lambda_0 / 4$ 、 $D_5 = (0.85 \sim 1.12) \times \lambda_0 / 4$ としたことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

なお、 $D_1 \sim D_5$ の値（光学的膜厚）が上記のように所定範囲で選択可能である意味は、第 1 層から第 5 層の各層について、その光学的膜厚の中心値を各層での基準の膜厚としたときに、特定の一層以外の層については基準の膜厚で固定しておき、特定の一層の膜厚を変えたときに、反射防止膜全体の反射率が 2 % 以下となる範囲をその特定の一層の許容範囲として、層ごとに許容範囲を求めたものである。

【 0 0 1 3 】

（第 1 の実施例）

表 1 は、反射防止膜の第 1 の設計例を示す。

【表 1】

	コート物質	屈折率	光学的膜厚
第 5 層	SiO_2	1.462	$0.997 \times \lambda / 4$
第 4 層	Ta_2O_5	2.193	$2.21 \times \lambda / 4$
第 3 層	SiO_2	1.462	$0.315 \times \lambda / 4$
第 2 層	Ta_2O_5	2.193	$0.412 \times \lambda / 4$
第 1 層	SiO_2	1.462	$0.215 \times \lambda / 4$
基板	サファイア	1.774 (C 軸)	

なお、各層の屈折率は、波長 510 nm における屈折率を示す。反射防止膜は、サファイア基材にプラズマアシスト法によって成膜して形成した。

【 0 0 1 4 】

図 2 は表 1 に示す反射防止膜の、 $\lambda_0 = 510 \text{ nm}$ としたときの特性図を示す。図 2 からわかるように、第 1 の実施例の反射防止膜を設けた時計用カバーガラスは、波長 400 nm ~ 700 nm の可視域において、反射率（R）がフラットな特性を有しており、とくに波長 400 nm ~ 650 nm の範囲では反射率 0.5 % 以下となっており、反射率がきわめて小さく抑えられている。この反射防止膜は可視域において、すぐれた反射防止特性を有するものである。

【 0 0 1 5 】

（第 2 の実施例）

表 2 は、反射防止膜の第 2 の設計例を示す。

10

20

30

40

【表 2】

	コート物質	屈折率	光学的膜厚
第5層	SiO_2	1.462	$1.001 \times \lambda / 4$
第4層	Ta_2O_5	2.193	$1.135 \times \lambda / 4$
第3層	SiO_2	1.462	$0.158 \times \lambda / 4$
第2層	Ta_2O_5	2.193	$0.529 \times \lambda / 4$
第1層	SiO_2	1.462	$2.054 \times \lambda / 4$
基板	サファイア	1.774 (C軸)	

【0016】

図3は、表2に示す反射防止膜の $\lambda = 510 \text{ nm}$ としたときの特性図を示す。

10

この実施例の反射防止膜の場合も、 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の可視域において、反射率 (R) が1%以下となり、可視域において反射率が2%以下という時計用カバーガラスとしての特性を十分に満足するものとなっている。

【0017】

(第3の実施例)

表3は、反射防止膜の第3の設計例を示す。この設計例は、表1に示す設計例で、第5層の光学的膜厚を $1.12 \times \lambda / 4$ として設計した例である。

【表 3】

	コート物質	屈折率	光学的膜厚
第5層	SiO_2	1.462	$1.12 \times \lambda / 4$
第4層	Ta_2O_5	2.193	$2.21 \times \lambda / 4$
第3層	SiO_2	1.462	$0.315 \times \lambda / 4$
第2層	Ta_2O_5	2.193	$0.412 \times \lambda / 4$
第1層	SiO_2	1.462	$0.215 \times \lambda / 4$
基板	サファイア	1.774 (C軸)	

20

【0018】

図4は、表3に示す反射防止膜の $\lambda = 510 \text{ nm}$ としたときの特性図を示す。この実施例の反射防止膜も、 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の可視域で、反射率2%以下をほぼ満足している。

【0019】

30

(第4の実施例)

表4は、反射防止膜の第4の設計例を示す。この設計例は、表1に示す設計例で、第5層の光学的膜厚を $0.80 \times \lambda / 4$ として設計した例である。

【表 4】

	コート物質	屈折率	光学的膜厚
第5層	SiO_2	1.462	$0.80 \times \lambda / 4$
第4層	Ta_2O_5	2.193	$2.21 \times \lambda / 4$
第3層	SiO_2	1.462	$0.315 \times \lambda / 4$
第2層	Ta_2O_5	2.193	$0.412 \times \lambda / 4$
第1層	SiO_2	1.462	$0.215 \times \lambda / 4$
基板	サファイア	1.774 (C軸)	

40

【0020】

図5は、表4に示す反射防止膜について、 $\lambda = 510 \text{ nm}$ としたときの特性図を示す。この実施例の反射防止膜も、 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の可視域で、反射率2%以下をほぼ満足している。

【0021】

(第5の実施例)

表5は、反射防止膜の第5の設計例を示す。この設計例は、表2に示す設計例で、第5層の光学的膜厚を $1.12 \times \lambda / 4$ として設計した例である。

【表 5】

	コート物質	屈折率	光学的膜厚
第5層	SiO_2	1.462	$1.12 \times \lambda / 4$
第4層	Ta_2O_5	2.193	$1.135 \times \lambda / 4$
第3層	SiO_2	1.462	$0.156 \times \lambda / 4$
第2層	Ta_2O_5	2.193	$0.529 \times \lambda / 4$
第1層	SiO_2	1.462	$2.054 \times \lambda / 4$
基板	サファイア	1.774 (C軸)	

【0022】

図6は、表5に示す反射防止膜の $\lambda = 510 \text{ nm}$ としたときの特性図を示す。この実施例の反射防止膜も、 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の可視域で、反射率2%以下をほぼ満足している。

10

【0023】

(第6の実施例)

表6は、反射防止膜の第6の設計例を示す。この設計例は、表2に示す設計例で、第5層の光学的膜厚を $0.85 \times \lambda / 4$ として設計した例である。

【表 6】

	コート物質	屈折率	光学的膜厚
第5層	SiO_2	1.462	$0.85 \times \lambda / 4$
第4層	Ta_2O_5	2.193	$1.135 \times \lambda / 4$
第3層	SiO_2	1.462	$0.156 \times \lambda / 4$
第2層	Ta_2O_5	2.193	$0.529 \times \lambda / 4$
第1層	SiO_2	1.462	$2.054 \times \lambda / 4$
基板	サファイア	1.774 (C軸)	

20

【0024】

図7は、表6に示す反射防止膜の $\lambda = 510 \text{ nm}$ としたときの特性図を示す。この実施例の反射防止膜も、 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の可視域で、反射率2%以下をほぼ満足している。

【0025】

(耐傷性試験)

時計用カバーガラスは異物に接触して擦れやすいことから、時計用カバーガラスの耐傷性は、時計の視認性を保持し、時計の見栄えを維持する上できわめて重要である。とくに基材の表面に反射防止膜を設けた時計用カバーガラスの場合は、反射防止膜の耐傷性が時計用カバーガラスの品質、特性に直接影響を及ぼすから、反射防止膜の耐傷性は品質上、きわめて重要な特性となる。

30

以下に時計用カバーガラスの耐傷性試験を行った結果について示す。耐傷性試験は、反射防止膜が形成されているサファイアからなる基材の表面を、 $12 \mu\text{m}$ ラッピングフィルム(# 1200)を用いて、荷重 500 g で 100 回擦る操作を1回の試験とし、各回ごとに試験の前後で時計用カバーガラスの反射率がどの程度変化するかを測定することによって行った。

40

【0026】

耐傷性試験で使用したサンプルは、上述した第1の実施例の反射防止膜を設けた時計用カバーガラス(実施例1)、サファイア基材の表面に第1層 Al_2O_3 、第2層 ZrO_2 、第3層 MgF_2 からなる3層構造の反射防止膜を設けた時計用カバーガラス(比較例1)、サファイア基材の表面に第1層 Al_2O_3 、第2層 ZrO_2 、第3層 MgF_2 、第4層 $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ 、第5層 MgF_2 からなる5層構造の反射防止膜を設けた時計用カバーガラス(比較例2)、サファイア基材の表面に第1層 Al_2O_3 、第2層 ZrO_2 、第3層 Al_2O_3 、第4層 ZrO_2 、第5層 MgF_2 からなる5層構造の反射防止膜を設けた時計用カバーガラス(比較例3)、サファイア基材の表面に第1層 ZrO_2 、第2層 MgF_2 からなる2層構造の反射防止膜を設けた時計用カバーガラス(比較例4)の5種である。

50

【0027】

図8は、100回ずつサンプルの表面を擦る試験を5回行い、そのつど時計用カバーガラスの初期値からの反射率の変化分を測定して、5回の平均値をグラフに表したものである。図8では、反射率の変動分が0に近いものほど、耐傷性が高いということが出来る。

図8からわかるように、実施例1の反射防止膜を設けた時計用カバーガラスは他の比較例1～4のサンプルとくらべて、反射率の変動がもっとも小さく、耐傷性試験の前後で反射率は0.5%以下程度しか劣化していない。これに対して、比較例4のサンプルでは1%程度反射率が劣化しており、比較例1では2%程度反射率が劣化している。この試験結果は、実施例1のサンプルが他の比較例とくらべて耐傷性にすぐれており、時計用カバーガラスとして好適に使用できることを示している。

10

【0028】

なお、本実施形態の時計用カバーガラスについては、450℃の加熱雰囲気下にサンプルを15分間置いて、反射防止膜の膜状態を検査する試験を行ったが、反射防止膜の表面状態には異常が認められなかった。このことは、サファイア基板と反射防止膜との密着性が良好であることを意味するものと考えられる。サファイア基板と反射防止膜との密着性はサファイア基板を構成するAlと反射防止膜第1層目のSiO₂を構成するSiとが原子構造的に近似していることによるものと考えられる。

【0029】

以上の耐傷性試験、加熱試験の結果は、本願発明に係る時計用カバーガラスは、サファイアからなる基材の表面に被着される最下層(第1層)をSiO₂とすることにより、サファイア基板との密着性を良好に保つことができ、最外層(第5層)をSiO₂としたことにより、耐傷性を向上させることが可能となることから、反射防止膜による視認性を向上させる効果と合わせて、時計用カバーガラスとして好適に使用することが可能になる。

20

【0030】

また、本発明に係る時計用カバーガラスの反射防止膜の積層構造においては、3層構造では透過特性が粗く必要な波長帯域内で透過率を満足しない部分が生じる問題があるのに対して、5層構造では仕様を満足した透過特性が得られることが確認され、さらに7層構造以上では透過特性はより良好であるものの、工数増による生産効率の低下や製造コスト増という問題が生じ、特性面と製造面の双方において時計用カバーガラスに適用する反射防止膜としては5層構造が最も有効な積層構造であることが実験により確認された。

30

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明に係る時計用カバーガラスの反射防止膜の構成を示す説明図である。

【図2】反射防止膜の第1の実施例での特性を示すグラフである。

【図3】反射防止膜の第2の実施例での特性を示すグラフである。

【図4】反射防止膜の第3の実施例での特性を示すグラフである。

【図5】反射防止膜の第4の実施例での特性を示すグラフである。

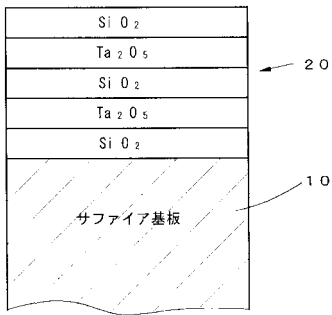
【図6】反射防止膜の第5の実施例での特性を示すグラフである。

【図7】反射防止膜の第6の実施例での特性を示すグラフである。

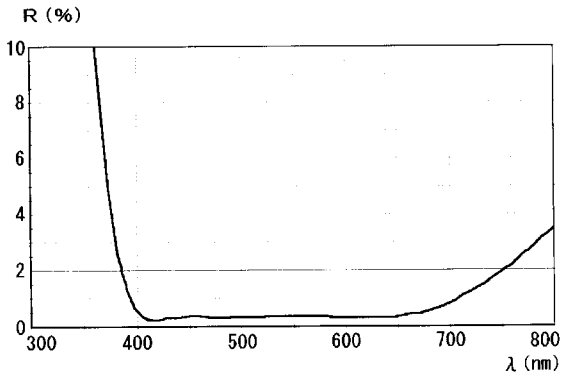
【図8】時計用カバーガラスの耐傷性試験結果を示すグラフである。

40

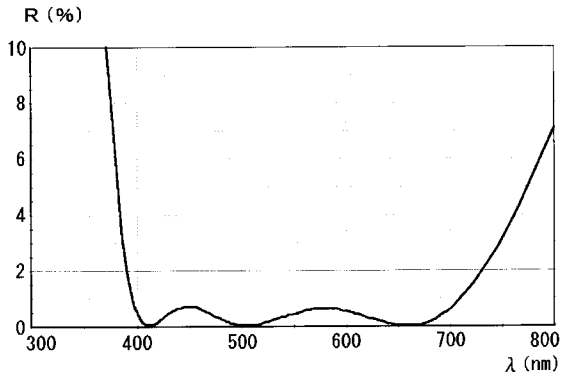
【図 1】



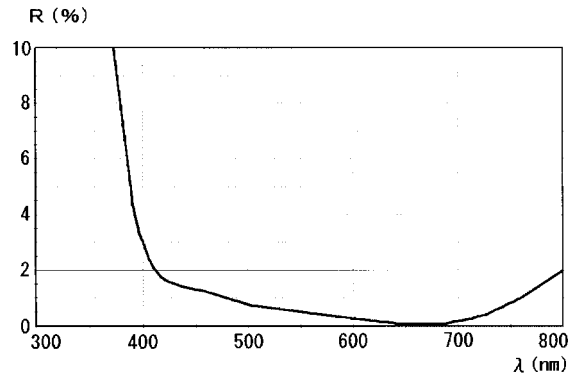
【図 2】



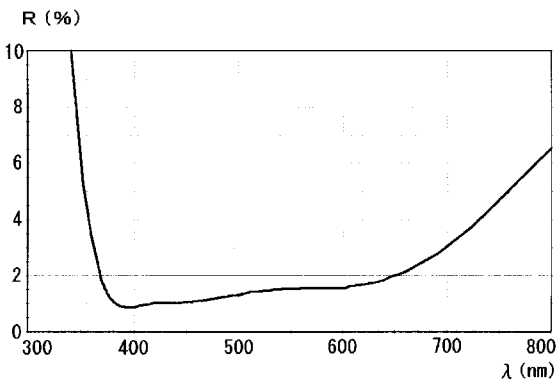
【図 3】



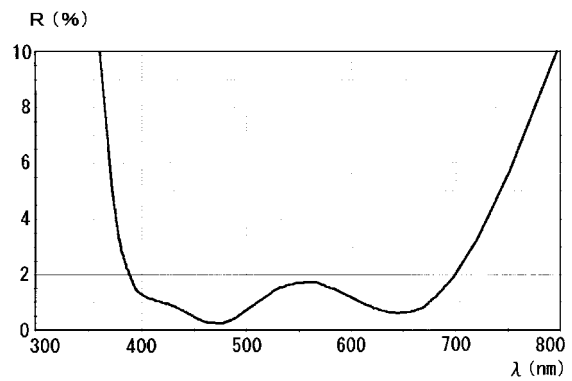
【図 4】



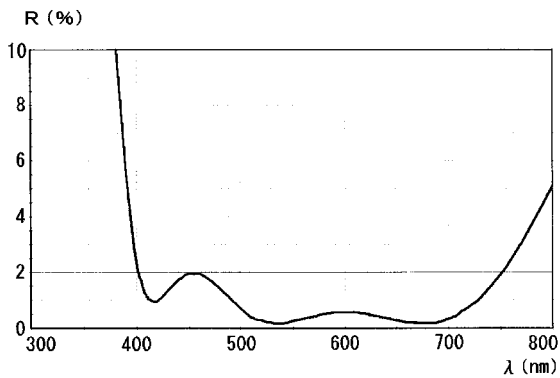
【図 5】



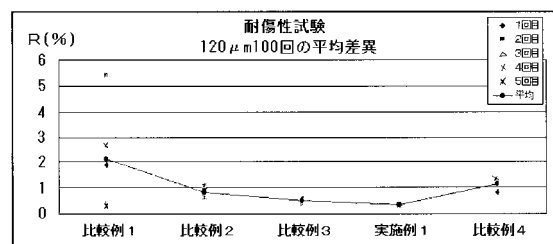
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 武者 忠男
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内
- (72)発明者 五明 良久
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内
- (72)発明者 土屋 陽一郎
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内
- (72)発明者 水科 健
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内
- (72)発明者 四方山 正徳
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内
- (72)発明者 安西 学示
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内
- (72)発明者 大家 元樹
長野県北佐久郡御代田町大字御代田 4 1 0 7 - 5 シメオ精密株式会社内